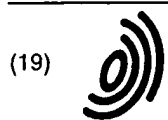


(Am)



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 078 893 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

28.02.2001 Patentblatt 2001/09

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: **C03C 3/091, C03C 3/093**

(21) Anmeldenummer: 00115962.3

(22) Anmeldetag: 26.07.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.08.1999 DE 19939789

(71) Anmelder: Schott Glas

55122 Mainz (DE)

(72) Erfinder:

- Peuchert, Ulrich, Dr.  
55129 Mainz (DE)
- Pfeiffer, Thomas, Dr.  
55218 Ingelheim (DE)
- Brix, Peter, Dr.  
55116 Mainz (DE)
- Römer, Hildegard, Dr.  
61184 Karben (DE)

(54) **Alkalifreie Aluminoborosilicatgläser und deren Verwendungen**

(57) Die Erfindung betrifft alkalifreie Aluminoborosilicatgläser mit folgender Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis):

SiO<sub>2</sub> 50 — 70, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 — 15, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 — 25, MgO 0 — 10, CaO 0 — 12, SrO 0 — 12, BaO 0 — 15, mit MgO+CaO+SrO+BaO 8 - 26, ZnO 0 — 10, ZrO<sub>2</sub> 0 — 5, TiO<sub>2</sub> 0 — 5, SnO<sub>2</sub> 0 — 2, MoO<sub>3</sub> 0,05 — 2.

Die Gläser sind besonders geeignet als Substratgläser für Display- und für Photovoltaik-Anwendungen.

EP 1 078 893 A2

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft alkalifreie Aluminoborosilicatgläser. Die Erfindung betrifft auch Verwendungen dieser Gläser.

5 [0002] An Gläser für Anwendungen als Substrate in der Flüssigkristall- Flachdisplaytechnologie, z. B. in TN (Twisted Nematic)/STN (Super Twisted Nematic) - Displays, Active Matrix Liquid Crystal Displays (AMLCD's), Thin Film Transistors (TFT's) oder Plasma Addressed Liquid Crystals (PALC's) werden hohe Anforderungen gestellt. Neben einer hohen Temperaturwechselbeständigkeit sowie einer guten Resistenz bezüglich der im Herstellungsverfahren der Flachbildschirme eingesetzten aggressiven Chemikalien sollten die Gläser einen über einen weiten Spektralbereich  
10 (VIS, UV) hohe Transparenz sowie zur Gewichtseinsparung eine relativ geringe Dichte  $\rho$ , vorzugsweise  $\leq 2,600 \text{ mg/cm}^3$ , aufweisen. Der Einsatz als Trägermaterial für integrierte Halbleiterschaltkreise z. B. TFT-Displays ("chip on glass") erfordert darüber hinaus die thermische Anpassung an das Dünnschichtmaterial a- bzw. poly-Silicium ( $\alpha_{20/300} = 3,7 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) sowie die Abwesenheit von Alkaliionen. Herstellungsbedingte Anteile von Natriumoxid unterhalb 1000 ppm sind in Hinblick auf die i. a. "vergiftende" Wirkung durch Eindiffusion von  $\text{Na}^+$  in die Halbleiterschicht noch tolerierbar.

15 [0003] Geeignete Gläser sollten großtechnisch in ausreichender Qualität z. B. auf einer Floatanlage oder in Ziehverfahren wirtschaftlich produzierbar sein. Besonders die Herstellung dünner ( $< 1 \text{ mm}$ ) streifenfreier Substrate von geringer Oberflächenwelligkeit über Ziehverfahren erfordert eine hohe Entglasungsstabilität der Gläser. Ein auf die Halbleiter-Microstruktur nachteilig wirkender Schrumpf ("compaction") des Substrates während der Herstellung kann  
20 durch Einstellen einer geeigneten temperaturabhängigen Viskositätskennlinie des Glases entgegengewirkt werden: Hinsichtlich der thermischen Prozeß- und Formstabilität sollte es bei einerseits nicht zu hohen Schmelz- und Verarbeitungs ( $V_A$ ) -temperaturen, d. h. bei einem  $V_A \leq 1330^\circ\text{C}$ , eine ausreichend hohe Transformationstemperatur  $T_g$ , d. h. eine Transformationstemperatur  $T_g$  von wenigstens  $650^\circ\text{C}$ , aufweisen.

[0004] Die Anforderungen an Glassubstrate für die LCD-Displaytechnologie sind auch in "Glass Substrates for AMLCD applications: properties and implications" von J.C. Lapp, SPIE Proceedings, Vol. 3014, Invited paper (1997) beschrieben.

[0005] Prinzipiell übereinstimmende Anforderungen werden an Gläser für Substrate in der Dünnschicht-Photovoltaik, speziell auf Basis von mikrokristallinem Silicium ( $\mu\text{c-Si}$ ), gestellt.

30 [0006] Eine wesentliche Voraussetzung für die wirtschaftliche Durchsetzung der Dünnschicht-Photovoltaik gegenüber der kostenintensiven Solartechnologie auf Basis kristalliner Si-Wafer ist das Vorhandensein kostengünstiger hochtemperaturbeständiger Substrate.

Zur Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen auf Basis von kristallinem Si sind derzeit zwei unterschiedliche Beschichtungsverfahren bekannt. Besonders günstig in Hinsicht auf hohe Schichtqualität und damit Wirkungsgrade sowie hohe Abscheidungsgeschwindigkeiten erweist sich ein Hochtemperatur - CVD- Prozeß mit dem billigen Trichorsilan als Si-  
35 Quelle. Dieses Verfahren sieht die direkte Abscheidung dünner kristalliner Si-Schichten vor und erfordert die Aufheizung einer geeigneten Unterlage auf  $1000^\circ\text{C}$  und darüber hinaus. Als Substrate kommen dann nur vergleichsweise teure Keramik, Graphit, Silicium oder ähnliche Materialien in Frage. Auch der Einsatz von ebenfalls teuren Glaskeramiken wird diskutiert.

[0007] Als Alternative dazu werden Si-Niedertemperaturabscheideprozesse entwickelt, welche den Einsatz des billigeren Substratmaterials Glas gestatten. Als eine Möglichkeit bietet sich dabei die Abscheidung amorphen Siliciums bei niedrigen Temperaturen bis  $300^\circ\text{C}$  sowie in einem Folgeschritt die Rekristallisation der Schichten z. B. über Laser- bzw. zone-melting-Verfahren unter Bildung teilkristalliner  $\mu\text{c-Si}$ -Schichten an. Um Verformungen der Glasplatte bei den im Temperprozeß herrschenden Temperaturen zu vermeiden, ist ein an Silicium thermisch angepaßtes Spezialglas mit hoher Temperaturbeständigkeit erforderlich, wie sie bei Gläsern mit Transformationstemperaturen  $T_g$  von wenigstens  
45  $650^\circ\text{C}$  gegeben ist. Auch für Substrate für die TFT-Displaytechnologie ist infolge der Tendenz, von a-Si- auf zunehmend kristalline poly-Si-Beschichtungen überzugehen, eine möglichst hohe Temperaturbeständigkeit des Substrates erwünscht. Da mit zunehmender Kristallinität der Si-Schichten deren thermische Ausdehnung abnimmt, sind hier auch Gläser mit sehr geringer Dehnung  $\alpha_{20/300}$  bis  $3,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und weniger erwünscht.

[0008] Die derzeitige Entwicklung der  $\mu\text{c-Si}$ -Technologie geht in Richtung eines Substrat-Konzeptes, d. h. das Trägermaterial bildet die Basis der Solarzellen und wird nicht vom einfallenden Licht passiert. Daneben ist eine Entwicklung hin zur kostengünstigeren Superstrat-Anordnung (Licht passiert Trägermaterial, kein Deckglas notwendig) nicht ausgeschlossen. Zur Erzielung hoher Wirkungsgrade ist dann eine hohe Transparenz des Glases im VIS/UV erforderlich, wodurch sich der Einsatz von semi-transparenten Glaskeramiken, neben den oben aufgeführten Kostengründen, als nachteilig erweist.

55 [0009] Für die letztgenannte Anwendung (Superstrat) sowie für die genannten Anwendungen als Display-Substrate ist die Qualität der Gläser bzgl. Zahl und Größe von Fehlern wie festen Einschlüssen und Blasen von großer Bedeutung, da sie die Transparenz der Gläser beeinträchtigen.

[0010] Die Gläser sollen also möglichst blasen- und schlierenfrei oder zumindest -arm sein. Insbesondere unter

den Gläsern, die im Floatverfahren verarbeitet werden, ist ein gut geläutertes Glas nur schwierig zu erhalten, da die bekannten effektiven Läutermittel  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aufgrund ihrer leichten Reduzierbarkeit unter den Bedingungen des Floatbades nicht eingesetzt werden können.

[0011] Auch an Gläser für Lampenkolben werden ähnliche Anforderungen gestellt:

- 5 Gläser für Halogenlampen müssen im wesentlichen alkalifrei sein, da Alkaliionen den regenerativen Halogenkreislauf der Lampe stören. Die Gläser müssen thermisch hochbelastbar sein, da üblicherweise im Betrieb hohe Kolbentemperaturen auftreten. Die Gläser müssen ausreichend entglasungsstabil sein, um für den Rohzug geeignet zu sein. Für die Verwendung als Lampenkolbenglas für Lampenkolben, die Molybdän-Komponenten als Elektroden- oder Zuleitungsmaterial enthalten, muß die thermische Dehnung der Gläser an die des Molybdäns ( $\alpha_{20/300} = 5,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) angepaßt
- 10 sein, damit eine dichte spannungsfreie Verschmelzung zwischen dem Metall und dem Glas erzielt wird. Auch für diese Verwendung sollen die Gläser möglichst blasenarm sein.

- [0012] Das oben geschilderte komplexe Anforderungsprofil wird am ehesten durch Borosilicatgläser aus der Familie der Subfamilie der Erdalkali-Aluminoborosilicatgläser erfüllt. Auch die kommerziell erhältlichen Gläser für TFT-AMLCD-Anwendungen gehören zu dieser Glasart. Es sind auch schon zahlreiche Schriften der Patentliteratur bekannt,
- 15 die Gläser für die genannten Verwendungen beschreiben:

- [0013] EP 672 629 A2 bzw. US 5,508,237 beschreiben Aluminosilicatgläser für Flachdisplays. Sie zeigen verschiedene Zusammensetzungsbereiche mit verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Diese Gläser sollen angeblich nicht nur mit dem Overflow-Fusion-Ziehverfahren, sondern auch mit anderen Flachglasherstellungsverfahren
- 20 verarbeitbar sein. Jedoch werden insbesondere die Gläser, die eine an polykristallines Si angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben, sehr hohe Verarbeitungstemperaturen  $V_A$  aufweisen, die sie für den Floatprozeß ungeeignet machen. Die visuelle Qualität der Gläser wird nicht hoch sein, da kein Weg zu einer effektiven, insbesondere einer floatverträglichen Läuterung, gezeigt wird. Die beispielhaft genannten Läutermittel  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{As}_2\text{O}_3$  sind aufgrund ihrer leichten Reduzierbarkeit für den Floatprozeß ungeeignet. Gleiches gilt für die optionalen Glaskomponenten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Gleiches gilt für die in den Schriften US 5,374,595, WO 98/270 19, EP 714 862 A1, EP 341
- 25 313 B1 und JP 10-722 37 A beschriebenen alkalifreien Gläser für TFT-Displayanwendungen. Auch die Gläser der JP 8-295530 A, JP 9-48632 A und JP 9-156 953 A sind nicht effektiv läuterbar

[0014] Ein ähnliches, wenn auch geringeres, Defizit weisen auch noch die Gläser mit weiten Zusammensetzungsbereichen der Schriften WO 97/11919 und WO 97/11920 auf, auch wenn hier  $\text{SnO}_2$  zumindest als fakultatives Läutermittel genannt ist.

- 30 [0015] JP 10-139467 A beschreibt alkalifreie Gläser mit hohen Säurebeständigkeiten für Displayanwendungen, bei denen  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  jeweils fakultative Komponenten sind, wobei deren Summe wenigstens 0,1 mol-% beträgt. Weitere Angaben zur Läuterung werden nicht gemacht.

- [0016] Dokumentiert wird die gute Läuterwirkung von  $\text{SnO}_2$  in alkalifreien Erdalkalialuminoborosilicatglasschmelzen in den Patentschriften DE 196 17 344 C1 und DE 196 03 698 C1. Deren zinnhaltige Gläser weisen nicht
- 35 nur für deren Verwendung als TFT-Displayglas gute Grundglaseigenschaften auf, sondern sind mit hoher Produktqualität herstellbar. Auch die ungeprüfte japanische Veröffentlichung JP 10-59741 A beschreibt mit  $\text{SnO}_2$  geläuterte alkalifreie Gläser, wiederum aus einem weiten Zusammensetzungsbereich.

- [0017] Bei den in der Patentschrift DE 197 39 912 C1 beschriebenen zinkfreien Aluminoborosilicatgläsern hat sich gezeigt, daß die Kombination von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  die Läuterwirkung von  $\text{SnO}_2$  durch Stabilisierung des Redoxgleichgewichtes  $\text{SnO}_2/\text{SnO}$  signifikant übertrifft. Die dort beschriebenen sehr kristallisationsstabilen Gläser sind großtechnisch herstell- und sowohl im Floatverfahren als auch in den verschiedensten Ziehverfahren wie Microsheet-Down-Draw- oder Overflow-Fusion-Verfahren verarbeitbar.
- 40

- [0018] Dagegen weisen JP 10-130034 A und JP 10-114538 A auf die besondere Läuterwirkung der Kombination  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$  sowie  $\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$  hin. Im Gegensatz zur kombinierten  $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ -Läuterung besteht dabei jedoch
- 45 ein großes Gefahrenpotential bzgl. der Korrosion von Platinwerkstoffteilen im Interface- und Heißformgebungsbereich. DE 196 01 922 A1 beschreibt  $\text{SnO}$ - und  $\text{ZrO}_2$ -haltige alkalifreie Erdalkalialuminoborosilicatgläser, die sehr gute Kristallisationsbeständigkeiten besitzen, obwohl sowohl  $\text{SnO}$  als auch  $\text{ZrO}_2$ , wenn sie einzeln zugesetzt werden, die Kristallisationsneigung erhöhen sollen.

- [0019] Es ist nun Aufgabe der Erfindung, Gläser bereitzustellen, die eine hohe innere Glasqualität aufweisen, die
- 50 hochtemperaturbeständig und gut schmelz- und verarbeitbar sind, die eine gute chemische Beständigkeit und thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen 2,8 und  $5,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  besitzen.

[0020] Diese Aufgabe wird durch die Gläser gemäß Patentanspruch 1 gelöst. Verwendungen der Gläser finden sich in den Ansprüchen 7 bis 9.

- [0021] Die Gläser enthalten 50 - 70 Gew.-% des Netzwerkbildners  $\text{SiO}_2$ . Bei geringeren Gehalten verschlechtern
- 55 sich die chemische Beständigkeit und die Temperaturbeständigkeit der Gläser. Höhere Gehalte an  $\text{SiO}_2$  erhöhen die Viskosität der Schmelze bei hohen Temperaturen und verschlechtern damit die Schmelzbarkeit der Gläser. Auch erhöht sich ihre Entglasungsneigung, wobei es insbesondere zu kristallinen Ausscheidungen von  $\text{SiO}_2$  als Cristobalit kommen kann. Bevorzugt ist ein Gehalt von 53 - 68 Gew.-%, besonders bevorzugt ein Gehalt von > 55 - 65 Gew.-%. Ganz beson-

ders bevorzugt ist ein Gehalt von  $> 58$  Gew.-%  $\text{SiO}_2$ .

**[0022]** Der Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt zwischen 10 und 25 Gew.-%. Höhere Gehalte wirken sich nachteilig auf die Prozeßtemperaturen bei der Heißformgebung aus, da die Verarbeitungstemperatur  $V_A$  stark erhöht würde. Geringere Gehalte erhöhen die Kristallisationsanfälligkeit der Gläser und setzen die Transformationstemperatur  $T_g$  und damit die thermische Stabilität der Gläser herab. Bevorzugt ist ein Gehalt zwischen 12 und 24 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen  $> 14$  und 23 Gew.-%.

**[0023]**  $\text{B}_2\text{O}_3$ , ebenfalls Netzwerkbildner, ist in den Gläsern mit 0,5 - 15 Gew.-% vorhanden. Höhere Anteile würde die chemische Beständigkeit gegenüber Säuren sowie die thermische Stabilität der Gläser herabsetzen. Bei geringeren Anteilen wäre die schmelzerleichternde Wirkung des  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder der Borsäure noch nicht sehr ausgeprägt und würde die Kristallisationsstabilität verringert. Bevorzugt sind Gehalte zwischen 3, vorzugsweise 4 und 13 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 11 Gew.-%.

**[0024]** Der Erdalkalioxid-Gesamtgehalt und seine konkrete Realisierung mittels eines oder bevorzugt mehrerer Oxide kann innerhalb eines relativ großen Bereiches variieren, so daß thermische Ausdehnungen zwischen  $\alpha_{20/300} = 2,8 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  und  $\alpha_{20/300} = 5,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$  erhalten werden: So können die Gläser 0 - 10 Gew.-%  $\text{MgO}$ , 0 - 12 Gew.-%  $\text{CaO}$ , 0 - 12 Gew.-%  $\text{SrO}$ , 0 - 15 Gew.-%  $\text{BaO}$  enthalten, wobei die Summe aus diesen Oxiden wenigstens 8 Gew.-% und höchstens 26 Gew.-% beträgt, bevorzugt ist eine Summe zwischen 8 und 24 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 8 und 21 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt ist ein Erdalkalioxidgehalt von wenigstens 9 Gew.-%. Insbesondere für Gläser mit eher niedrigen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{20/300} \leq 4,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) ist es bevorzugt, die Summe der Erdalkalioxide auf maximal 18 Gew.-% zu beschränken.

Mit dem Ziel einer niedrigen Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas, einer guten Schmelzbarkeit sowie einer geringen Dichte ist das Vorhandensein der leichten Oxide  $\text{MgO}$  und/oder  $\text{CaO}$  bevorzugt. Bevorzugt sind beide Oxide vorhanden. Bevorzugt ist ihr Maximalgehalt von jeweils 9 Gew.-%. Bevorzugt ist ein Mindestgehalt an  $\text{MgO}$  von wenigstens 0,5 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 - 8 Gew.-%  $\text{CaO}$  und 3,3 - 8 Gew.-%  $\text{MgO}$ . Höhere Gehalte als die genannten 10 bzw. 12 Gew.-% würden die chemische Beständigkeit, insbesondere gegenüber gepufferter Flußsäurelösung sowie die Entglasungsstabilität herabsetzen. Ganz besonders bevorzugt ist ein Mindestgehalt von  $> 4$  Gew.-%  $\text{MgO}$ .

**[0025]** Zwar ist es im Hinblick auf eine einfache Gemengefertigung vorteilhaft, möglichst wenig verschiedene Erdalkalioxide einzusetzen, jedoch erhöht bereits das Vorhandensein geringer Mengen weiterer Oxide die Kristallisationsstabilität der Gläser. Speziell  $\text{SrO}$  und  $\text{BaO}$  wirken sich vorteilhaft auf die Temperatur- und auf die Kristallisationsstabilität aus. Daher ist auch das Vorhandensein von  $\text{SrO}$  bevorzugt. Bevorzugt ist ein Maximalgehalt von 9 Gew.-%  $\text{SrO}$  und von 12 Gew.-%  $\text{BaO}$ . Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 - 8 Gew.-%  $\text{SrO}$  sowie das zusätzliche Vorhandensein von  $\text{BaO}$  mit maximal 10 Gew.-%.

**[0026]** Besonders hoch temperaturbeständige Gläser weisen geringe  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalte, vorzugsweise  $< 5$  Gew.-%, und relativ hohe  $\text{SiO}_2$ -Gehalte auf. Gläser mit hohen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{20/300} \geq 4,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) enthalten eher hohe Anteile an Erdalkalioxiden, vorzugsweise bis zu 25 Gew.-%. So besitzen Gläser mit besonderer Eignung als hochtemperaturbeständige Gläser, z. B. als hochtemperaturbeständige Lampengläser, geringe  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalte, vorzugsweise sogar  $\leq 3$  Gew.-%, sowie vergleichsweise hohe  $\text{SrO}$ - und vor allem hohe  $\text{BaO}$ -Gehalte. Dadurch weisen sie eine vergleichsweise höhere Dichte auf. Gläser mit niedrigen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{20/300} \leq 4,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) enthalten eher wenig Erdalkalioxide, vorzugsweise  $\leq 18$  Gew.-%, sich zusammensetzend aus vorzugsweise bis zu 7 Gew.-%  $\text{MgO}$ , bis zu 7 Gew.-%  $\text{CaO}$ , bis zu 7 Gew.-%  $\text{SrO}$  und bis zu 5 Gew.-%  $\text{BaO}$ . Besonders bevorzugt sind bei diesen Gläsern Netzwerkbildner-Anteile von  $60 \pm 2$  Gew.-%  $\text{SiO}_2$ ,  $17 \pm$  Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $7,5 \pm 1,5$  Gew.-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Gläser können weiter bis zu 10 Gew.-%  $\text{ZnO}$ , bevorzugt bis zu 5 Gew.-%  $\text{ZnO}$  enthalten. Mit seinem der Borsäure ähnelndem Einfluß auf die Viskositätskennlinie wirkt  $\text{ZnO}$  netzwerklockernd. Insbesondere bei einer Verarbeitung der Gläser im Floatverfahren wird der Gehalt an  $\text{ZnO}$  vorzugsweise auf eher geringe Mengen ( $\leq 2$  Gew.-%) beschränkt oder wird auf  $\text{ZnO}$  ganz verzichtet.

**[0028]** Die Gläser können bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 2 Gew.-%  $\text{ZrO}_2$  enthalten.  $\text{ZrO}_2$  erhöht die Temperaturbeständigkeit der Gläser. Nachteilhaft ist jedoch seine Schwerlöslichkeit, wodurch es zu  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Schmelzrelikten, sogenannten Zirkonnestern, kommen kann. Daher wird vorzugsweise auf  $\text{ZrO}_2$  verzichtet, wobei Verunreinigungen von bis zu ca. 0,5 Gew.-%, beispielsweise infolge der Korrosion vom Feuerfestmaterial der Wannen, nicht störend sind.

**[0029]** Die Gläser können bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 3 Gew.-%  $\text{TiO}_2$  enthalten.  $\text{TiO}_2$  verringert die Solarisationsneigung der Gläser. Bei Gehalten  $> 5$  Gew.-%  $\text{TiO}_2$  können durch Komplexbildung mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, die aus Verunreinigungen der üblicherweise eingesetzten Rohstoffe stammen, Farbstiche auftreten. Vorzugsweise wird daher auf  $\text{TiO}_2$  verzichtet.

**[0030]** Erfindungswesentlicher Bestandteil der Gläser ist  $\text{MoO}_3$ . Schon geringe Mengen dieser Komponente bewirken bei diesen hochschmelzenden Aluminoborosilicatgläsern eine hohe innere Glasqualität, d. h. eine hohe Qualität hinsichtlich Blasen- und Schlierenfreiheit bzw. -armut. Daher enthalten die Gläser 0,05 - 2 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 1,5 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ . Die Wirksamkeit dieses Bestandteils im Vergleich zu anderen Komponenten wie  $\text{SnO}_2$  und/oder  $\text{As}_2\text{O}_3$

wird bei den Ausführungsbeispielen illustriert. Von  $\text{MoO}_3$  war bisher bekannt, daß es in kleinsten Mengen in Haushaltsgläsern als Entfärbungsmittel wirkt (s. Bulycheva et al.: Glass and Ceramics, Vol. 55 Nos 1-2, 1998, S. 42 f).

[0031] Aufgrund der hohen Wirksamkeit des  $\text{MoO}_3$  kann auf die Zugabe weiterer Läutermittel verzichtet werden. Solche Gläser sind bis auf übliche Verunreinigungen frei von  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$ . Verunreinigungen der letztgenannten Komponente können beispielsweise bei der Herstellung der Gläser in elektrisch beheizten Wannen durch Korrosion des Elektrodenmaterials ins Glas gelangen. Der Ausschluß der beiden erstgenannten Komponenten ermöglicht eine Verarbeitung der Gläser im Floatverfahren.

[0032] Bei einer anderen Verarbeitung der Gläser, beispielsweise bei Ziehverfahren, können die Gläser zur weiteren Verbesserung der schon hohen inneren Glasqualität auch noch  $\text{As}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthalten. Unabhängig vom Verarbeitungsverfahren ist auch der Zusatz von Halogeniden, Sulfaten und/oder  $\text{CeO}_2$  möglich.

[0033] Weiter können die Gläser  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und/oder  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  enthalten. So sind beispielsweise  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  günstig im Hinblick auf die Kristallisationsstabilität der Gläser. Die anderen Oxide können sich vorteilhaft auf den Brechwert und die chemische Beständigkeit auswirken.

[0034] Die Gläser können auch  $\text{PbO}$  und/oder  $\text{CdO}$  enthalten. Bei einer Verarbeitung im Floatverfahren sollte jedoch auch auf diese leicht reduzierbaren Bestandteile verzichtet werden.

[0035] Die Summe der Komponenten  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , Halogenide, Sulfate soll, um das sonstige Eigenschaftsprofil der Gläser nicht negativ zu beeinflussen, 5 Gew.-% nicht überschreiten.

[0036] Die hohe innere Glasqualität der  $\text{MoO}_3$ -haltigen Gläser kann schon durch einen geringen Zusatz von  $\text{SnO}_2$  noch weiter verbessert werden. Daher können die Gläser bis zu 2 Gew.-%  $\text{SnO}_2$  enthalten. Vorzugsweise enthalten die Gläser wenigstens 0,1 Gew.-%  $\text{SnO}_2$  und höchstens 0,5 Gew.-%  $\text{SnO}_2$ . Bei höheren Gehalten kann es im Kontakt mit Pt zu Kristallisation im Glas bzw. zu Korrosion von im Heißformgebungsbereich eingesetzten Pt kommen.

[0037] Die Gläser sind alkalifrei. Unter alkalifrei wird hierbei verstanden, daß sie im wesentlichen alkalifrei sind, d. h. daß sie Verunreinigungen von weniger als 1000 ppm enthalten können.

[0038] Die Wirkung des  $\text{MoO}_3$  geht in den erfindungsgemäßen Gläsern weit über die eines Läutermittels hinaus: Es verbessert die Säurebeständigkeit (vgl. Beispiele A2 und V4) und die Solarisationsstabilität. Es verbessert auch die Entglasungsstabilität. Mit einer erniedrigten Oberen Entglasungsgrenze (OEG) ergibt sich eine vergrößerte Differenz T4-OEG (vgl. Beispiele A7 und V5), was einen größeren Verarbeitungsbereich bedeutet. Außerdem erhöht es die Korrosionsbeständigkeit von im Kontakt mit dem Glas bzw. mit der Schmelze stehendem Mo.

Ausführungsbeispiele:

[0039] Aus herkömmlichen, von unvermeidlichen Verunreinigungen abgesehen im wesentlichen alkalifreien, Rohstoffen wurden bei 1620 °C acht erfindungsgemäße Gläser (A1 — A8) und 5 Vergleichsgläser (V1 — V5) in Pt/Ir-Tiegeln erschmolzen. Die Schmelzen wurde anderthalb Stunden bei dieser Temperatur geläutert, anschließend in induktiv beheizte Platintiegel umgegossen und zur Homogenisierung 30 Minuten bei 1550 °C gerührt. Vor dem Guß in vorgewärmte Formen wurden die Glasschmelzen in einem Hochtemperaturofen für ca. 30 min bei 1580 °C homogenisiert.

[0040] Die Tabelle zeigt die Zusammensetzungen der Gläser (in Gew.-% auf Oxidbasis) und ihre wichtigsten Eigenschaften. Angegeben sind:

- die Dichte  $\rho$  [ $\text{g/cm}^3$ ]
- der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_{20/300}$  [ $10^{-6}/\text{K}$ ]
- die dilatometrische Transformationstemperatur  $T_g$  [°C] nach DIN 52324
- die Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas (bezeichnet als T 4 [°C])
- die Temperatur bei der Viskosität  $10^2$  dPas (bezeichnet als T 2 [°C]), berechnet aus dem Vogel-Fulcher-Tammann-Koeffizienten.
- Beständigkeit gegenüber Salzsäure als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm x 50 mm x 2 mm nach Behandlung mit 5 %iger Salzsäure für 24 Stunden bei 95°C [ $\text{mg/cm}^2$ ] (bezeichnet als HCl [ $\text{mg/cm}^2$ ]).
- Beständigkeit gegenüber gepufferter Flußsäure als Gewichtsverlust (Abtragswert) von allseitig polierten Glasplättchen der Abmessungen 50 mm x 50 mm x 2 mm nach Behandlung mit 10 %iger  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ -Lösung für 20 min bei 23 °C [ $\text{mg/cm}^2$ ] (bezeichnet als BHF [ $\text{mg/cm}^2$ ]).
- Der Brechwert  $n_d$
- Die obere Entglasungsgrenze OEG [°C], d. h. die Liquidustemperatur
- Die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit  $v_{\text{max}}$  [ $\mu\text{m/h}$ ]
- die Blasenqualität; makroskopischer qualitativer Befund

0 sehr viel Blasen

- viele Blasen
- + gut geläutert
- ++ annähernd blasenfrei
- +++ blasenfrei

Tabelle

Zusammensetzungen (in Gew.-% auf Oxidbasis) und wesentliche Eigenschaften von erfindungsgemäßen Gläsern (A) und Vergleichsgläsern (V)					
	A1	A2	A3	A4	A5
SiO <sub>2</sub>	60,6	60,4	61,6	61,3	55,1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8	7,8	8,2	8,2	9,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,0	17,0	16,0	16,0	18,8
MgO	5,2	5,2	3,5	3,5	5,1
CaO	3,7	3,7	6,9	6,9	7,1
SrO	5,0	5,0	0,5	0,5	-
BaO	0,5	0,5	3,1	3,1	1,5
ZnO	-	-	-	-	2,0
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-
MoO <sub>3</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5
SnO <sub>2</sub>	-	0,2	-	0,3	-
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,507	2,499	2,479	2,484	2,512
α <sub>20/300</sub> [10 <sup>-6</sup> /K]	3,59	3,58	3,68	3,63	3,75
T <sub>g</sub> [°C]	720	714	702	711	710
T 4 [°C]	1253	1262	1268	1271	1192
T 2 [°C]	1626	1639	1657	1662	1514
HCl [mg/cm <sup>2</sup> ]	n. b.	0,48	n. b.	0,30	n. b.
BHF [mg/cm <sup>2</sup> ]	n. b.	0,72	n. b.	0,51	n. b.
n <sub>d</sub>	1,520	1,522	1,519	1,522	1,525
OEG [°C]	n. b.	1235	n. b.	frei	n. b.
v <sub>max</sub> [μm/h]	n. b.	13	n. b.	frei	n. b.
Blasenqualität	+	++	+	++	+

n. b. = nicht bestimmt

frei = keine Entglasung

Fortsetzung Tabelle

	A6	A7	A8	V1	V2	V3	V4	V5
5	SiO <sub>2</sub>	59,1	57,3	61,0	60,2	60,1	60,0	57,4
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7	8,0	3,0	8,3	8,2	8,1	8,0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,5	17,1	12,0	15,3	15,2	15,3	17,0
10	MgO	2,2	5,0	0,5	6,3	6,2	6,1	5,0
	CaO	1,2	2,0	6,2	3,9	3,8	3,9	2,0
	SrO	4,0	6,0	8,8	5,3	5,2	5,1	6,0
	BaO	5,0	3,3	8,0	0,7	0,5	0,5	3,3
15	ZnO	1,0	-	-	-	-	-	-
	TiO <sub>2</sub>	0,5	-	-	-	-	-	0,5
	ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0,4
20	CeO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	0,2
	MoO <sub>3</sub>	0,8	1,0	0,5	-	-	-	-
	SnO <sub>2</sub>	-	0,3	-	-	-	0,2	0,2
	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,8	0,8	-
25	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2,550	2,564	2,714	n. b.	n. b.	n. b.	2,506
	$\alpha_{20/300}$ [10 <sup>-6</sup> /K]	3,09	3,70	4,79	n. b.	n. b.	n. b.	3,55
	T <sub>g</sub> [°C]	742	716	715	n. b.	n. b.	n. b.	716
30	T 4 [°C]	1322	1248	1274	n. b.	n. b.	n. b.	1252
	T 2 [°C]	1702	1618	1699	n. b.	n. b.	n. b.	1595
	HCl [mg/cm <sup>2</sup> ]	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,61
	BHF [mg/cm <sup>2</sup> ]	n. b.	0,70	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
35	$n_d$	1,524	1,526	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	OEG [°C]	n. b.	1150	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1200
	Vmax [ $\mu$ m/h]	n. b.	31	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	62
40	Blasenqualität	++	+++	+	0	++	+++	+

n. b. = nicht bestimmt

[0041] Die erfindungsgemäßen Gläser besitzen folgende vorteilhaften Eigenschaften:

45 [0042] Sie weisen eine hohe innere Glasqualität auf.

[0043] Sie weisen mit T<sub>g</sub> > 650 °C hohe Transformationstemperaturen auf. Dies ist wesentlich für einen möglichst geringen herstellungsbedingten Schrumpf ("compaction") und für die Verwendung der Gläser als Substrate für Temperprozesse amorpher Si-Schichten.

50 [0044] Sie weisen Temperaturen bei der Viskosität 10<sup>4</sup> dPas von maximal 1330 °C, meist sogar <1330 °C, auf, was einen prozeßgünstigeren Verarbeitungsbereich bedeutet. Außerdem weisen sie positive und relativ große Differenzen T4-OEG auf.

[0045] Sie besitzen eine gute Entglasungsstabilität. Sie besitzen eine gute chemische Beständigkeit, dokumentiert durch die gute Säurebeständigkeit, was sie ausreichend inert gegen die bei der Herstellung von Flachbildschirmen verwendeten Chemikalien macht. Sie besitzen relativ geringe Dichten.

55 [0046] Die Gläser verfügen über eine hohe Solarisationsstabilität und eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Sie besitzen niedrige Brechwerte als physikalische Grundvoraussetzung einer hohen Transparenz.

[0047] Die Gläser sind mit den verschiedensten Verfahren verarbeitbar; so in den verschiedensten Ziehverfahren für Flachgläser, z. B. (Microsheet-) Down-Draw-, Up-Draw-Verfahren, aber auch im Rohrzugverfahren, und wenn auf

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO und CdO verzichtet wird, auch im Floatverfahren.

[0048] Die Gläser besitzen thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $5,0 \cdot 10^{-6}/K$ .

[0049] Gläser mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\leq 4,0 \cdot 10^{-6}/K$  sind angepaßt an das Ausdehnungsverhalten von Si (a-, poly- und  $\mu$ c-Si). Mit dem genannten Eigenschaftsprofil sind sie hervorragend geeignet für die Verwendung als Substratglas in der Dünnschicht-Photovoltaik, insbesondere auf Basis von  $\mu$ c-Si, und in der Displaytechnik, insbesondere für TFT-Displays. Durch ihren relativ geringen Erdalkaligehalt weisen sie geringe Dichten auf ( $\rho \leq 2,600 \text{ g/cm}^3$ ), was vor allem für die Display-Anwendungen vorteilhaft ist, um insbesondere bei großen Bildformaten das Gesamtgewicht des Displays gering zu halten.

[0050] Gläser mit Transformationstemperaturen  $T_g \geq 715^\circ C$  und mit thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $4,0 \cdot 10^{-6}/K$  und  $5,0 \cdot 10^{-6}/K$  sind, da ihre thermische Ausdehnung an die von W bzw. Mo angepaßt ist und sie eine sehr hohe thermische Belastbarkeit besitzen, hervorragend geeignet für die Verwendung als Verschmelzgläser für W und Mo und als Kolbenglas für Lampenkolben, insbesondere Gläser mit  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $4,5 \cdot 10^{-6}/K$  und  $5,0 \cdot 10^{-6}/K$  für Mo-Komponenten aufweisende Lampenkolben, insbesondere für solche mit Kolbentemperaturen von ca.  $550 - 640^\circ C$ .

## Patentansprüche

1. Alkalifreies Aluminoborosilicatglas mit hoher Qualität hinsichtlich Blasenfreiheit, das folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis aufweist:

SiO <sub>2</sub>	50 - 70
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5 - 15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 - 25
MgO	0 - 10
CaO	0 - 12
SrO	0 - 12
BaO	0 - 15
mit MgO+CaO+SrO+BaO	8 - 26
ZnO	0 - 10
ZrO <sub>2</sub>	0 - 5
TiO <sub>2</sub>	0 - 5
SnO <sub>2</sub>	0 - 2
MoO <sub>3</sub>	0,05 - 2

2. Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SiO <sub>2</sub>	53 - 68
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 - 13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12 - 24
MgO	0,5 - 9
CaO	$\leq 9$
SrO	$\leq 9$
BaO	0 - 12



# EP 1 078 893 A2

(fortgesetzt)

mit MgO+CaO+SrO+BaO	8 - 24
ZnO	0 - 5
ZrO <sub>2</sub>	0 - 3
TiO <sub>2</sub>	0 - 3
SnO <sub>2</sub>	0 - 2
MoO <sub>3</sub>	0,1 - 1,5

3. Aluminoborosilicatglas nach Anspruch 1 oder 2,  
gekennzeichnet durch  
folgende Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis)

SiO <sub>2</sub>	> 55 - 65
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 - 11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 14 - 23
MgO	3,3 - 8
CaO	0,5 - 8
SrO	0,5 - 8
BaO	≤ 10
mit MgO+CaO+SrO+BaO	8 - 21
ZnO	0 - 5
ZrO <sub>2</sub>	0 - 2
TiO <sub>2</sub>	0 - 3
SnO <sub>2</sub>	0 - 2
MoO <sub>3</sub>	0,1 - 1,5

4. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Glas wenigstens > 4 Gew.-% MgO enthält.
5. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Glas zusätzlich bis zu insgesamt 5 Gew.-% von einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe CeO<sub>2</sub>,  
As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO, CdO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Halogenide, Sulfate enthält.
6. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß das Glas wenigstens 0,1 Gew.-% SnO<sub>2</sub> enthält.
7. Aluminoborosilicatglas nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einem Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $2,8 \cdot 10^{-6}/K$  und  $5,0 \cdot 10^{-6}/K$ , einer Transformationstemperatur  $T_g > 650^\circ C$  und einer Temperatur bei der Viskosität  $10^4$  dPas von  $\leq 1330^\circ C$ .
8. Verwendung eines Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300} \leq 4,0 \cdot 10^{-6}/K$  als Substratglas in der Displaytechnik.
9. Verwendung eines Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einem thermischen

## EP 1 078 893 A2

Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300} \leq 4,0 \cdot 10^{-6}/K$  als Substratglas in der Dünnschicht-Photovoltaik.

10. Verwendung eines Aluminoborosilicatglases nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_{20/300}$  zwischen  $4,0 \cdot 10^{-6}/K$  und  $5,0 \cdot 10^{-6}/K$  und einer Transformationstemperatur  $T_g \geq 715^\circ C$  als Kolbenglas für Lampenkolben.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55